

**New use of trans,trans-1,4-di:acyloxy-1,3-buta-di:ene compounds as bleach activators - especially useful for peroxy bleaches in e.g. textile detergents, cleaning agents, washing up liquids or disinfectants, have high bleach activating effect at low temperatures**

**Patent Number : DE19616767**

*International patents classification : C11D-003/39 C11D-003/395 A61K-033/40 C11D-003/60*

**• Abstract :**

DE19616767 A Use of trans,trans-1,4-diacyloxy-1,3-butadiene compounds (I) as activators for preferably inorganic peroxy compounds in oxidising-, washing-, or cleaning agents or disinfectant solutions is new.

USE - (I) are useful for bleaching coloured stains during the washing of textiles (preferably in aqueous solutions containing surfactants) or in cleaning solutions for hard surfaces (especially for washing dishes) (claimed). (I) can also be used in hair or textile bleaches.

ADVANTAGE - (I) have a higher bleach activating effect than other 1,4-diacetoxy-1,3-butadiene isomers or isomer mixtures and enable bleaching to be carried out at relatively low temperatures, even below 45 deg. C. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19616767 A1 19971106 DW1997-51 C11D-

003/395 8p \* AP: 1996DE-1016767 19960426

WO9741200 A1 19971106 DW1997-51 C11D-003/39 Ger 24p

AP: 1997WO-EP01929 19970417 DSNW: JP US DSRW: AT BE

CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority N° : 1996DE-1016767 19960426

Covered countries : 19

Publications count : 2

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : KUESTER H; NITSCH C; PEGELOW U; RIEBE H;  
WILDE A

**• Accession codes :**

Accession N° : 1997-551018 [51]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-175949

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B06 D11-B01D

D11-D01A D11-D01B E10-G02G2

Derwent Classes : D15 D21 E19

**• Update codes :**

Basic update code :1997-51

Equiv. update code :1997-51

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 16 767 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 11 D 3/395  
C 11 D 3/39  
C 11 D 3/60

⑲ Aktenzeichen: 196 16 767.1  
⑳ Anmeldetag: 26. 4. 96  
㉑ Offenlegungstag: 6. 11. 97

DE 196 16 767 A 1

㉒ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉓ Erfinder:  
Wilde, Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Küster,  
Harald, 40625 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr.,  
40597 Düsseldorf, DE; Riebe, Hans-Jürgen, Dr.,  
40724 Hilden, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591  
Düsseldorf, DE

㉔ Bleichaktivatoren für Wasch- und Reinigungsmittel

㉕ Die Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere im Rahmen des Bleichens von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien sowie Reinigen harter Oberflächen, gelingt besonders wirksam durch die Verwendung von trans,trans-1,4-Diäcyloxy-1,3-butadienen.

DE 196 16 767 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Bleichaktivatoren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichaktivatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa  $80^\circ C$  eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acyilverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthyliendiamin, acylierte Glykole, insbesondere Tetraacetylglykole, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um  $60^\circ C$  im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei  $95^\circ C$  eintreten.

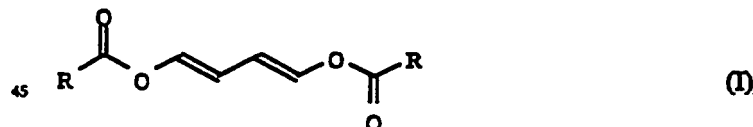
Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb  $60^\circ C$ , insbesondere unterhalb  $45^\circ C$  bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

In den europäischen Patentanmeldungen EP 0 092 932 A1 und EP 0 122 763 A2 ist der Einsatz von Enolestern wie 1,4-Diacetoxy-1,3-butadien neben einer Vielzahl von anderen Substanzen als Bleichaktivatoren empfohlen worden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die trans,trans-Isomere dieser Substanzklasse eine deutlich höhere bleichaktivierende Wirkung aufweisen als andere Isomere oder Isomerengemische.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Substanzen handelt es sich um Verbindungen nach Formel I, die in der Lage sind, bei der Perhydrolyse Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 2 bis 12 C-Atomen abzuspalten.



In den Verbindungen gemäß Formel I steht R für Wasserstoff, einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen. Bevorzugt sind die Verbindungen nach Formel (I) mit R = Phenyl,  $C_1$ - bis  $C_{11}$ -Alkyl, 9-Decenyl und deren Gemische, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Unter den Verbindungen der Formel (I) mit linearen Alkylresten R sind solche mit 1 bis 9 C-Atomen im Alkylrest R besonders bevorzugt.

Mischungen von verschiedenen Peroxocarbonsäuren absplattend Verbindungen gemäß Formel I, insbesondere solchen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, mit solchen, die unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigte Peroxocarbonsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere 7 bis 12 C-Atomen ergeben, werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt. Zum Einsatz in teilchlorierten Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen gemäß Formel I vorzugsweise bei Raumtemperatur fest.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen wie trans,trans-1,4-Diacetoxy-1,3-butadien können gemäß oder analog den aus den Veröffentlichungen von B. M. Trost et al., J. Org. Chem. 43 (1978), S. 4559—4564 oder von R. M. Carlson und R. K. Hill, Org. Synth. 50 (1970), S. 24—27 bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadiene werden vorzugsweise zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanfärbungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfar-

ben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschnitzungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die ein trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien als Bleichaktivator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien-Bleichaktivators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung können die trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadiene als Aktivatoren überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien, Haaren oder harten Oberflächen, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen eine Persauerstoffverbindung und ein trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichaktivators in separater Form zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichaktivator gemäß Formel I und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

Auch die verwendete Menge an Bleichaktivator gemäß Formel I hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird soviel des erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivators gemäß Formel I eingesetzt, daß 0,03 Mol bis 1 Mol, vorzugsweise 0,1 Mol bis 0,5 Mol Bleichaktivator pro Mol Persauerstoffverbindung zum Einsatz kommen, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichaktivator gemäß Formel I neben üblichen, mit dem Bleichaktivator verträglichen Inhaltsstoffen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden aktivierenden Substanzen können in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivator gemäß Formel I im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivatoren, insbesondere gemäß Formel I, können übliche eingangs genannte Substanzen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaurige Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form diese enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den

erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen.

5 Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

10 Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

20 Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

25 Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polysparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose.

65 Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000

und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1 : 1, 1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. 8-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyposphonsäuren und Hydroxypolyposphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und

Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere solchen für die Wäsche von Textilien, in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken.

Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-äthylphenyl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-äthylphenyl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-2-äthylphenyl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaum-inhibitoren zuzusetzen. Als Schaum-inhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schaum-inhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufens von Gegenständen aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsinhibitoren, eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichaktivator gegebenenfalls später zugesetzt werden.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Trans,trans-1,4-Diacetoxy-1,3-butadien (DAB; bezogen von der Firma Fluka), N,N,N',N'-Tetraacetyläthylen-

diamin (TAED) und Natrium-n-nonanoylbenzolsulfonat (n-NOBS) wurden bei 30°C und pH 10 auf ihre Bleichwirkung untersucht. Dazu wurden 100 ml einer Waschlauge, enthaltend in 5 l (Rest destilliertes Wasser) 2,5 g Natriumalkylbenzolsulfonat, 2 g Fettalkylethoxylat, 10 g Natriumtripolyphosphat, 1,5 g Natriumsilikat, 7,5 g Natriumsulfat, 1,75 g  $\text{CaCl}_2$ -Dihydrat, 0,48 g  $\text{MgCl}_2$ -Hexahydrat, 12,5 g Natriumdiphosphat-Dekahydrat und 20 ml Isopropanol, mit 2 ml Rotwein, 138 mg Natriumperborat-Monohydrat und mit jeweils 18 mg an zu testendem Aktivator versetzt und 30 Minuten bei der genannten Temperatur gehalten. In der nachfolgenden Tabelle 1 ist die unter diesen Bedingungen bestimmte Entfärbungsleistung, ausgedrückt in Relation zum Extinktionswert für die lediglich mit Rotwein versetzte Waschlauge (entsprechend 0% Entfärbung), wobei als Nullwert (entsprechend 100% Entfärbung) der Extinktionswert der reinen Waschlauge gilt, angegeben. Man erkennt, daß der erfindungsgemäß verwendete Bleichaktivator DAB eine Entfärbungsleistung aufweist, die weit über derjenigen bekannter Aktivatoren liegt.

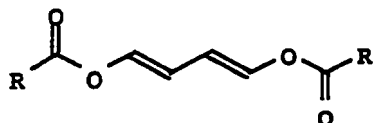
Tabelle 1

Bleichleistung

Aktivator	Entfärbung [%]
TAED	29
n-NOBS	25
DAB	38

## Patentansprüche

1. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.
2. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte.
3. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anstrichmischungen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien aus den Verbindungen nach Formel (I),



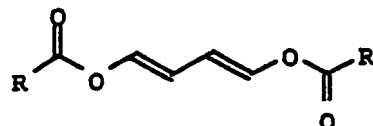
(I)

in der R für Wasserstoff- einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen steht, sowie deren Gemischen ausgewählt wird.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung nach Formel I der Rest R Phenyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{11}$ -Alkyl oder 9-Decenyl ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

7. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien, ausgewählt aus den Verbindungen nach Formel (I),



(I)

in der R für Wasserstoff, einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen steht, sowie deren Gemischen, enthält.



8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichaktivator gemäß Formel I enthält.
9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2 bis 17 Gew.-% pH-Regulator enthält.
10. Mittel nach Anspruch 7 oder 8 zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid enthält.
11. Desinfektionsmittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid und/oder antimikrobielle Zusatzstoffe in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.
12. Desinfektionsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung enthält.
14. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines trans,trans-1,4-Diacetyloxy-1,3-butadien-Bleichaktivators.

WO 97/41201

PCT/EP97/01930

### Enol Esters as Bleach Activators for Detergents

This invention relates to the use of hydrophilically substituted enol esters as bleach activators for activating peroxygen compounds, more particularly for bleaching colored stains in the washing of textiles, and to detergents, cleaners and disinfectants containing such bleach activators.

5        Inorganic peroxygen compounds, more particularly hydrogen peroxide, and solid peroxygen compounds which dissolve in water with elimination of hydrogen peroxide, such as sodium perborate and sodium carbonate perhydrate, have long been used as oxidizing agents for disinfecting and bleaching purposes. In dilute solutions, the oxidizing effect of these  
10        substances depends to a large extent on the temperature. For example, with  $H_2O_2$  or perborate in alkaline bleaching liquors, sufficiently rapid bleaching of soiled textiles is only achieved at temperatures above about 80°C. At lower temperatures, the oxidizing effect of the inorganic peroxygen compounds can be improved by addition of so-called bleach activators which are  
15        capable of forming peroxocarboxylic acids under the described perhydrolysis conditions and for which numerous proposals, above all from the classes of N- or O-acyl compounds, for example polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, hydro-  
20        triazines, urazoles, diketopiperazines, sulfonyl amides and cyanurates, also carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more particularly sodium nonanoyloxybenzenesulfonate, sodium isononanoyloxybenzenesulfonate, O-acylated sugar derivatives, such as pentaacetyl glucose, and N-acylated lactams, such as N-benzoyl caprolac-  
25        tam, can be found in the literature. By adding these substances, the bleaching effect of aqueous peroxide liquors can be increased to such an extent that substantially the same effects are obtained at temperatures of only

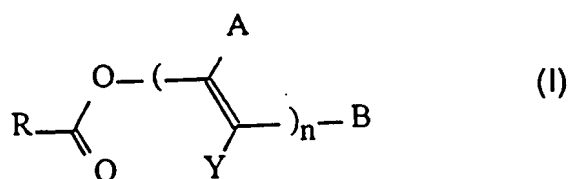
60°C as are obtained with the peroxide liquor alone at 95°C.

In the search for energy-saving washing and bleaching processes, operating temperatures well below 60°C and, more particularly, below 45°C down to the temperature of cold water have acquired increasing significance in recent years.

At these low temperatures, there is generally a discernible reduction in the effect of known activator compounds. Accordingly, there has been no shortage of attempts to develop more effective activators for this temperature range although the results achieved thus far have not been convincing.

The use of enol esters optionally bearing C<sub>1-5</sub> alkyl or C<sub>2-4</sub> alkenyl groups at the enolic double bond as bleach activators is recommended in European patent applications EP 0 092 932 A1 and EP 0 122 763 A2. It has now surprisingly been found that enol esters bearing at least one hydrophilic group have a distinctly stronger bleach-activating effect.

Accordingly, the present invention relates to the use of compounds corresponding to general formula I:



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, -OPO(OH)<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H and anions thereof and -N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>X<sup>-</sup>, where R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X<sup>-</sup> represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one

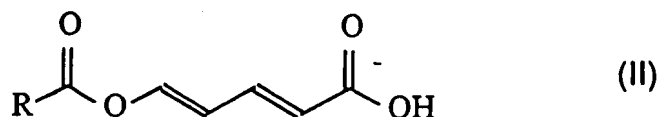
of the hydrophilic groups mentioned,  
as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic  
peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting  
solutions.

5 Preferred compounds corresponding to formula (I) are those in which  
R represents phenyl, C<sub>1-11</sub> alkyl, 9-decenyl and mixtures thereof, the alkyl  
groups being linear or branched. Among the compounds corresponding to  
formula (I) with linear alkyl groups R, those containing 1 to 9 carbon atoms  
in the alkyl chain R are particularly preferred.

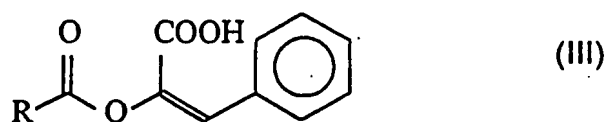
10 A preferred embodiment of the invention is characterized by the use  
of mixtures of compounds I yielding different peroxocarboxylic acids, more  
particularly those yielding optionally substituted perbenzoic acid and/or  
peroxocarboxylic acids containing 1 to 5 and, more particularly, 2 to 4 carbon  
atoms under perhydrolysis conditions, with those yielding linear or branched-  
15 chain peroxocarboxylic acids containing 6 to 18 and, more particularly, 7 to  
12 carbon atoms under perhydrolysis conditions. For use in particulate  
detergents, cleaners and disinfectants, the compounds of formula I to be used  
in accordance with the invention are preferably solid at room temperature.

The hydrophilic groups, of which at least one is present in the enol  
20 esters to be used in accordance with the invention, are selected from the  
sulfonate, sulfate, phosphonate, phosphate and carboxylate groups, which  
may also be present in protonated form, and the ammonium groups. If the  
anionic groups mentioned are present, counter-cations, preferably alkali  
metal ions, such as sodium, potassium and/or lithium ions, are present. If an  
25 ammonium group is present, charge-equalizing anions X<sup>-</sup>, preferably halides,  
such as chloride, bromide, iodide and/or fluoride, are present.

Preferred representatives of the compounds corresponding to general  
formula I include the enol esters derived from the enol form of glutaconic acid  
monoaldehyde which correspond to general formula II:



5 and the enol esters derived from the enol form of phenylpyruvic acid which correspond to general formula III:



10

where R is as defined above and of which the carboxyl group may also be present in salt form.

15 The compounds to be used in accordance with the invention may be obtained by the methods known from the Articles by R. Schmidt and A. Wagner in *Synthesis* **1982**, pages 958 et seq and Y. Chigata, M. Masaki and M. Ohta in *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969), pages 224 et seq or similar methods.

20 The compounds corresponding to formula I are preferably used for bleaching colored stains in the washing of textiles, particularly in a water-based surfactant-containing liquor. The expression "bleaching of colored stains" is meant to be interpreted in its broadest sense and encompasses both the bleaching of soil present on the textiles, the bleaching of soil detached from the textiles and present in the wash liquor and the oxidative  
25 destruction of textile dyes present in the wash liquor - which are detached from textiles under the washing conditions - before they can be absorbed by differently colored textiles.

30 In another preferred embodiment, the present invention relates to the use of compounds corresponding to formula I in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains. In this

case, too, the term "bleaching" applies both to the bleaching of soil, particularly tea, present on the hard surface and to the bleaching of soil suspended in the dishwashing liquor after detachment from the hard surface.

5 The present invention also relates to detergents, cleaners and disinfectants containing a compound corresponding to formula I as bleach activator and to a process for activating peroxygen compounds using a compound corresponding to formula I.

10 In the process according to the invention and in the use according to the invention, the compounds corresponding to formula I may be used as activators anywhere where a particular increase in the oxidizing effect of inorganic peroxygen compounds at low temperatures is required, for example in the bleaching of textiles, hair or hard surfaces, in the oxidation of organic or inorganic intermediates and in disinfection.

15 The use according to the invention essentially comprises creating conditions under which a peroxygen compound and a compound corresponding to formula I can react with one another with a view to obtaining products with a stronger oxidizing effect. Such conditions prevail in particular when both reactants meet in an aqueous solution. This can be achieved by separately adding the peroxygen compound and the bleach activator to a  
20 solution optionally containing a detergent or cleaner. In one particularly advantageous embodiment, however, the process according to the invention is carried out using a detergent, cleaner or disinfectant according to the invention which contains the bleach activator corresponding to formula I and optionally a peroxidic oxidizing agent. The peroxygen compound may even  
25 be separately added to the washing, cleaning or disinfecting solution as such or preferably in the form of an aqueous solution or suspension in cases where a peroxygen-free formulation is used.

30 The conditions can be widely varied according to the application envisaged. Thus, besides purely aqueous solutions, mixtures of water and suitable organic solvents may serve as the reaction medium. The quantities

of peroxygen compounds used are generally selected so that the solutions contain between 10 ppm and 10% of available oxygen and preferably between 50 and 5000 ppm of available oxygen. The quantity of bleach activator corresponding to formula I used is also determined by the particular application envisaged. Depending on the required degree of activation, the bleach activator corresponding to formula I to be used in accordance with the invention is used in such a quantity that 0.03 mole to 1 mole and preferably 0.1 mole to 0.5 mole of bleach activator is used per mole of peroxygen compound, although quantities above and below these limits may be used in special cases.

A detergent, cleaner or disinfectant according to the invention preferably contains 0.2% by weight to 30% by weight and, more particularly, 1% by weight to 20% by weight of bleach activator corresponding to formula I in addition to typical ingredients compatible with the bleach activator. The activating substances to be used in accordance with the invention may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances by methods known in principle.

In addition to the bleach activator corresponding to formula I to be used in accordance with the invention, the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention, which may be present in the form of - in particular - powder-form solids, in the form of post-compacted particles or in the form of homogeneous solutions or suspensions, may in principle contain any known ingredients typically encountered in such formulations. In particular, the detergents and cleaners according to the invention may contain builders, surfactants, organic and/or in particular inorganic peroxygen compounds, water-miscible organic solvents, enzymes, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as optical brighteners, redeposition inhibitors, dye transfer inhibitors, foam regulators, additional peroxygen activators, dyes and perfumes.

In addition to the ingredients mentioned thus far, a disinfectant

according to the invention may contain typical antimicrobial agents to enhance its disinfecting effect on special germs. Antimicrobial additives of the type in question are present in the disinfectants according to the invention in quantities of preferably up to 10% by weight and, more preferably, in  
5 quantities of 0.1% by weight to 5% by weight.

Typical compounds which form peroxocarboxylic acids under perhydrolysis conditions, as mentioned at the beginning, and/or typical bleach-activating transition metal complexes may be used in addition to the bleaching activators corresponding to formula I to be used in accordance with  
10 the invention.

Suitable peroxygen compounds are, in particular, organic peracids or peracidic salts of organic acids, such as phthalimidopercaproic acid, perbenzoic acid or salts of diperdodecanedioic acid, hydrogen peroxide and inorganic salts which give off hydrogen peroxide under the washing or  
15 cleaning conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate. If solid peroxygen compounds are to be used, they may be employed in the form of powders or granules which may even be coated by methods known in principle. The peroxygen compounds may be added to the wash or cleaning liquor as such or in the form of preparations containing them in which,  
20 basically, any typical ingredients of detergents, cleaners or disinfectants may be present. In one particularly preferred embodiment, alkali metal percarbonate, alkali metal perborate monohydrate or hydrogen peroxide is used in the form of an aqueous solution containing 3% by weight to 10% by weight of hydrogen peroxide. If a detergent or cleaner according to the invention  
25 contains peroxygen compounds, the peroxygen compounds are present in quantities of preferably up to 50% by weight and more particularly from 5% by weight to 30% by weight whereas the disinfectants according to the invention contain preferably from 0.5% by weight to 40% by weight and more preferably from 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compounds.

30 The formulations according to the invention may contain one or more



surfactants, more particularly anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Suitable nonionic surfactants are, in particular, alkyl glycosides and ethoxylation and/or propoxylation products of alkyl glycosides or linear or branched alcohols containing 12 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 3 to 20 and preferably 4 to 10 alkyl ether groups. Corresponding ethoxylation and/or propoxylation products of N-alkylamines, vicinal diols, fatty acid esters and fatty acid amides corresponding to the long-chain alcohol derivatives mentioned in regard to the alkyl moiety and of alkyl-phenols containing 5 to 12 carbon atoms in the alkyl group may also be used.

10        Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those which contain sulfate or sulfonate groups preferably having alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated or unsaturated fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms. Fatty acids such as these need not even be completely neutralized for use in accordance with the invention.

15        Suitable surfactants of the sulfate type include salts of sulfuric acid semi-esters of fatty alcohols containing 12 to 18 carbon atoms and sulfation products of the nonionic surfactants mentioned with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkylbenzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl moiety,

20        alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms and olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms, which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide, and also  $\alpha$ -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

25        Surfactants such as these are present in the cleaners or detergents according to the invention in quantities of, preferably, 5% by weight to 50% by weight and, more preferably, 8% by weight to 30% by weight while the disinfectants according to the invention and machine dishwashing detergents according to the invention preferably contain 0.1% by weight to 20% by weight and, more preferably, 0.2% by weight to 5% by weight of surfactants.

30        A formulation according to the invention preferably contains at least

one water-soluble and/or water-insoluble, organic and/or inorganic builder. Water-soluble organic builders include polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, monomeric and polymeric aminopolycarboxylic acids, more particularly methyl glycine diacetic acid, nitrilotriacetic acid and

5 ethylenediamine tetraacetic acid, and polyaspartic acid, polyphosphonic acids, more particularly aminotris-(methylenephosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylenephosphonic acid) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, polymeric hydroxy compounds, such as dextrin, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates

10 obtainable by oxidation of polysaccharides or dextrans according to International patent application WO 93/16110, International patent application WO 92/18542 or European patent EP 0 232 202, polymeric acrylic acids, methacrylic acids, maleic acids and copolymers thereof which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid

15 functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally in the range from 5,000 to 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid

20 copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, albeit less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, propylene and styrene, in which the acid makes up at least 50% by weight of the copolymer. Other suitable water-soluble organic builders are

25 terpolymers which contain two unsaturated acids and/or salts thereof as monomers and vinyl alcohol and/or an esterified vinyl alcohol or a carbohydrate as the third monomer. The first acidic monomer or its salt is derived from a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid and preferably from a C<sub>3-4</sub> monocarboxylic acid, more particularly from (meth)acrylic acid. The

30 second acidic monomer or its salt may be a derivative of a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic

acid, maleic acid being particularly preferred, and/or a derivative of an allylsulfonic acid substituted in the 2-position by an alkyl or aryl group. Polymers such as these may be produced in particular by the processes described in German patent **DE 42 21 381** and in German patent application **DE 43 00 772** and generally have a relative molecular weight in the range from 1,000 to 200,000. Other preferred copolymers are the copolymers which are described in German patent applications **DE 43 03 320** and **DE 44 17 734** and which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or vinyl acetate as monomers. The organic builders may be used in the form of aqueous solutions, preferably 30 to 50% by weight aqueous solutions, particularly for the production of liquid formulations. All the acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, more particularly their alkali metal salts.

If desired, organic builders of the type in question may be present in quantities of up to 40% by weight, more particularly in quantities of up to 25% by weight and preferably in quantities of 1% by weight to 8% by weight. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid, more particularly water-containing, formulations according to the invention.

Particularly suitable water-soluble inorganic builders are polyphosphates, preferably sodium tripolyphosphate. Particularly suitable water-insoluble, water-dispersible inorganic builders are crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates used in quantities of up to 50% by weight and preferably in quantities of not more than 40% by weight and, in liquid formulations, particularly in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these inorganic builders, detergent-range crystalline sodium aluminosilicates, more particularly zeolite A, P and optionally X, are preferred. Quantities approaching the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate formulations. Suitable aluminosilicates contain in particular no particles larger than 30  $\mu\text{m}$  in size, at least 80% by weight preferably consisting of particles

below 10  $\mu\text{m}$  in size. Their calcium binding capacity, which may be determined in accordance with German patent **DE 24 12 837**, is generally in the range from 100 to 200 mg CaO per gram.

Suitable substitutes or partial substitutes for the aluminosilicate mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable for use as builders in the formulations according to the invention preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to  $\text{SiO}_2$  of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous sodium silicates, with a molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  ratio of 1:2 to 1:2.8. Those with a molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  ratio of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application **EP 0 425 427**. Preferred crystalline silicates, which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , where x - the so-called modulus - is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates which correspond to this general formula are described, for example, in European patent application **EP 0 164 514**. Preferred crystalline layer silicates are those in which x in the general formula mentioned assumes a value of 2 or 3. Both  $\beta$ - and  $\delta$ -sodium disilicates ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) are particularly preferred,  $\beta$ -sodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application **WO 91/08171**.  $\delta$ -Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications **JP 04/238 809** or **JP 04/260 610**. Substantially water-free crystalline alkali metal silicates corresponding to the above general formula, in which x is a number of 1.9 to 2.1, obtainable from amorphous alkali metal silicates as described in European patent applications **EP 0 548 599**, **EP 0 502 325** and **EP 0 452 428**, may also be used in the

formulations according to the invention. Another preferred embodiment of formulations according to the invention uses a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 obtainable from sand and soda by the process according to European patent application EP 0 436 835. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5 obtainable by the processes according to European patents EP 0 164 552 and/or EP 0 293 753 are used in another preferred embodiment of the formulations according to the invention. Another preferred embodiment of the formulations according to the invention is characterized by the use of the granular compound of alkali metal silicate and alkali metal carbonate which is described for example in International patent application WO 95/22592 or which is commercially obtainable, for example, under the name Nabion®15. If alkali metal aluminosilicate, particularly zeolite, is present as an additional builder, the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, expressed as water-free active substances, is preferably from 1:10 to 10:1. In formulations containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and, more preferably, 1:1 to 2:1.

Builders are present in the detergents or cleaners according to the invention in quantities of, preferably, up to 60% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 40% by weight while the disinfectants according to the invention are preferably free from the builders which only complex the components of water hardness and contain preferably no more than 20% by weight and, more preferably, from 0.1% by weight to 5% by weight of heavy metal complexing agents, preferably from the group consisting of aminopolycarboxylic acids, aminopolyphosphonic acids and hydroxypolyphosphonic acids and water-soluble salts and mixtures thereof.

Enzymes suitable for use in the detergents/cleaners/disinfectants are enzymes from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, cellulases, hemicellulases, xylanases, oxidases and peroxi-

dases and mixtures thereof. Particularly suitable enzymes are those obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* or *Pseudomonas cepacia*. As described for example

5 in European patent EP 0 564 476 or in International patent application WO 94/23005, the enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation. They are added to the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably up to 5%

10 by weight and, more preferably, between 0.2% by weight and 2% by weight.

Organic solvents suitable for use in the formulations according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more particularly methanol, ethanol, isopropanol and tert.butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms,

15 more particularly ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned above. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 30% by weight and, more preferably, in quantities

20 of 6% by weight to 20% by weight.

To establish a desired pH value which is not automatically adjusted by the mixture of the other components, the formulations according to the invention may contain system-compatible and ecologically compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid,

25 glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid, and mineral acids, more particularly sulfuric acid, or bases, more particularly ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these are present in the formulations according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more preferably, between 1.2% by weight and 17%

30 by weight.

Dye transfer inhibitors suitable for use in formulations according to the invention, especially laundry detergents, include in particular polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl imidazoles, polymeric N-oxides, such as poly-(vinylpyridine-N-oxide) and copolymers of vinyl pyrrolidone with vinyl imidazole.

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the hard surface and especially from the textile fibers suspended in the wash liquor. Suitable redeposition inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, for example starch, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Other starch derivatives than those mentioned above, for example aldehyde starches, may also be used. However, cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose (Na salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, may also be used, for example in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the formulation.

The formulations may contain derivatives of diaminostilbene disulfonic acid or alkali metal salts thereof as optical brighteners. Suitable optical brighteners are, for example, salts, of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar composition which contain a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group instead of the morpholino group. Brighteners of the substituted diphenyl styryl type, for example alkali metal salts of 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphenyl or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the brighteners mentioned above may also be used.

Where the formulations are used in machine washing and cleaning processes, it can be of advantage to add typical foam inhibitors to them.

Suitable foam inhibitors are, for example, soaps of natural or synthetic origin with a high percentage content of  $C_{18-24}$  fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are, for example, organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica and also paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-fatty acid alkylene diamides. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones, paraffins or waxes, are also used with advantage. The foam inhibitors, more particularly silicone- and/or paraffin-containing foam inhibitors, are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible support. Mixtures of paraffins and bis-stearyl ethylenediamides are particularly preferred.

Dishwashing detergents according to the invention may additionally contain chemicals to prevent silverware from tarnishing, so-called silver corrosion inhibitors. Preferred silver corrosion inhibitors are organic disulfides, dihydric phenols, trihydric phenols, optionally alkyl- or aminoalkyl-substituted triazoles, such as benzotriazole, and cobalt, manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium or cerium salts and/or complexes in which the metals mentioned are present with one of the oxidation numbers II, III, IV, V or VI.

The production of solid formulations according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out by methods known in principle, for example by spray drying or granulation, the peroxygen compound and bleach activator optionally being added later. To produce formulations according to the invention with high bulk density, more particularly in the range from 650 g/l to 950 g/l, a process comprising an extrusion step known from European patent EP 486 592 is preferably applied. Detergents, cleaners or disinfectants according to the invention in the form of aqueous solutions or solutions containing other typical solvents are produced with particular advantage simply by mixing the ingredients which may be introduced into an automatic mixer either as such or in the form of a



solution. In one preferred embodiment of machine dishwashing formulations, the formulations are produced in the form of tablets by the processes disclosed in European patents EP 0 579 659 and EP 0 591 282.

5

### Examples

Phenylpyruvic acid acetate according to the invention (B1; see general formula III,  $R = CH_3$ ) prepared from phenylpyruvic acid and acetic anhydride by R. Schmidt and A. Wagner's method, as described in Synthesis 982, pages 958 et seq, and for comparison N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (C1; TAED), sodium-n-nonanoyloxybenzenesulfonate (C2; n-NOBS) and the enol ester isopropenyl nonanoate which does not correspond to the invention (C3) were tested for their bleaching effect at 30°C/pH 10. To this end, 2 ml of red wine, 138 mg of sodium perborate monohydrate and the quantity of activator shown in the following Table (= active oxygen, based on the peroxocarboxylic acid formed) were added to 100 ml of a wash liquor containing in 5 l (rest distilled water) 2.5 g of sodium alkylene benzene-sulfonate, 2 g of fatty alkyl ethoxylate, 10 g of sodium tripolyphosphate, 1.5 g of sodium silicate, 7.5 g of sodium sulfate, 1.75 g of  $CaCl_2$  dihydrate, 0.48 g of  $MgCl_2$  hexahydrate, 12.5 g of sodium diphosphate decahydrate and 20 ml of isopropanol. The temperature of 30°C was maintained for 30 minutes. Table 1 below shows the decoloring performance determined under these conditions, expressed in relation to the extinction value for the wash liquor containing red wine only (corresponding to 0% decoloring), the zero value (corresponding to 100% decoloring) being the extinction value of the pure wash liquor. It can be seen that the bleach activators used in accordance with the invention have superior decoloring performances to known activators.

Table 1: Bleaching Performance

Activator	Decoloring [%]
<b>B1</b> (32.5 mg)	31
<b>C1</b> (18 mg)	30
<b>C2</b> (53 mg)	25
<b>C3</b> (31 mg)	18

5  
10  
15  
1 g of sodium perborate monohydrate and 0.3 g of the bleach activator to be tested were added to 100 ml of a solution containing 20 mg of morine per liter of deionized water, which was adjusted to pH 9.5 and kept at that pH throughout the following period of measurement by means of a pH stat, at a temperature of 20°C which was also kept constant throughout the period of measurement. The extinction E of the solution at 400 nm was measured every minute for 30 minutes. Table 2 below shows the percentage decoloration values D(t) calculated in accordance with the equation  $D(t) = [E(0) - E(t)/E(0)] \cdot 100$ .

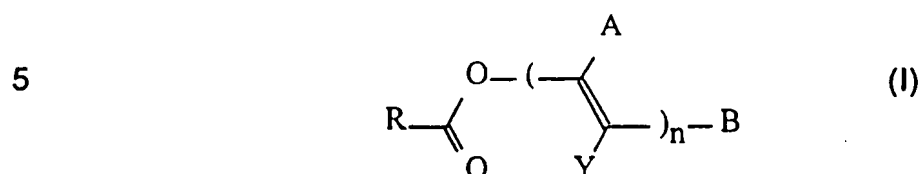
20  
5-Benzoyloxy-2,4-pentadienoic acid (B2; see general formula II, R = phenyl) prepared from 5-benzoyloxy-2,4-pentadienal by Y. Cigata, M. Masaki and M. Ohta's method, as published in Bull. Chem. Soc. Jpn. 42 (1969), pages 224 et seq and, for comparison, N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (C1; TAED), sodium-n-nonanoyloxybenzenesulfonate (C2; n-NOBS) were tested. The superiority of the bleach activator used in accordance with the invention is reflected in the results set out in Table 2 below.

Table 2: Percentage Decoloring as a Function of Time

Activator	Decoloring [%] after		
	5 mins.	15 mins.	25 mins.
<b>B2</b>	21	70	76
<b>C1</b>	4	52	70
<b>C2</b>	4	49	63

## CLAIMS

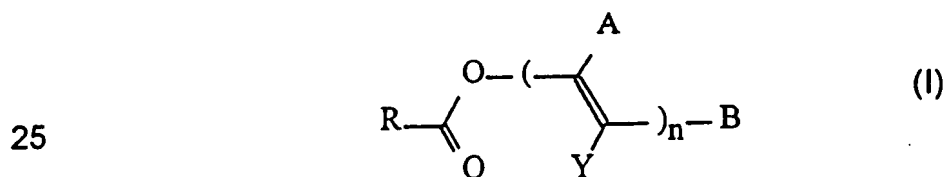
1. The use of compounds corresponding to general formula I:



10 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,

15 as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

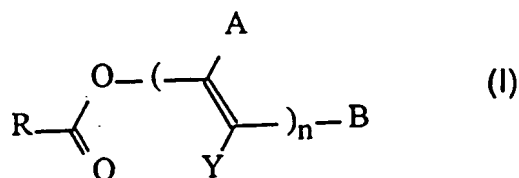
20 2. The use of compounds corresponding to general formula I:



30 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group

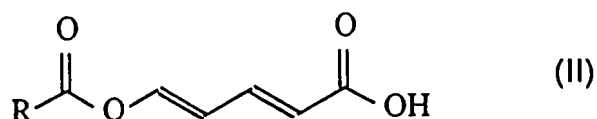
selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned, for bleaching colored stains in the washing of textiles, particularly in aqueous surfactant-containing liquors.

3. The use of compounds corresponding to general formula I:

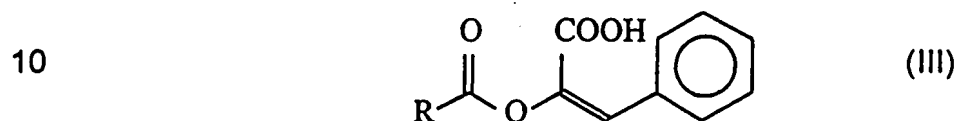


in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned, in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains.

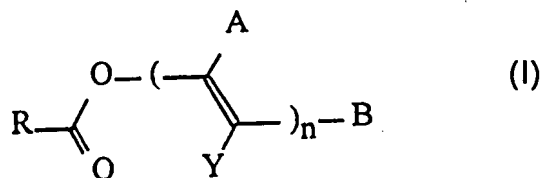
4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula II:



5. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula III:



6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the substituent R is phenyl, C<sub>1-11</sub> alkyl or 9-decenyl.
7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.
8. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that it contains an enol ester selected from compounds corresponding to general formula (I):



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, -OPO(OH)<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H and anions

thereof and  $-N^+R^1R^2R^3X^-$ , where  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $X^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned, and mixtures thereof.

9. A formulation as claimed in claim 8, characterized in that it contains 0.2% by weight to 30% by weight and, more particularly, 1% by weight to 20% by weight of bleach activator corresponding to formula I.

10. A formulation as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains 5 to 50% by weight and more particularly 8 to 30% by weight of anionic and/or nonionic surfactant, up to 60% by weight and more particularly 5 to 40% by weight of builder, up to 5% by weight and more particularly 0.2 to 2% by weight of enzyme, up to 30% by weight and more particularly 6 to 20% by weight of organic solvent from the group consisting of alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, diols containing 2 to 4 carbon atoms and mixtures thereof and ethers derived from these compounds and up to 20% by weight and more particularly 1.2 to 17% by weight of pH regulator.

11. A formulation as claimed in claim 8 or 9, more particularly for machine dishwashing, characterized in that it contains 0.1% by weight to 20% by weight and more particularly 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant.

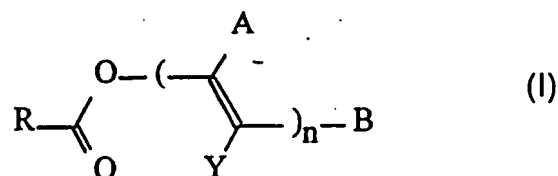
12. A disinfectant as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains 0.1% by weight to 20% by weight and more particularly 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant and/or antimicrobial additives in quantities of up to 10% by weight and more particularly from 0.1% by weight to 5% by weight.

13. A disinfectant as claimed in claim 12, characterized in that, in addition to the ingredients mentioned, it contains 0.5% by weight to 40% by weight and more particularly 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compound selected from the group consisting of hydrogen peroxide, perborate and

percarbonate and mixtures thereof.

14. A formulation as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that, in addition to the ingredients mentioned, it contains up to 50% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 30% by weight of peroxygen compound.

15. A process for activating peroxygen compounds using a compound corresponding to general formula (I):



15 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 20 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned.

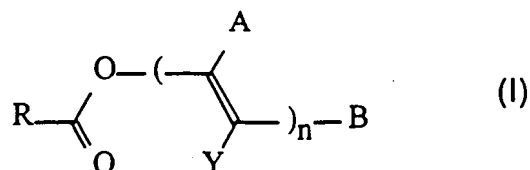


## Replacement page

## CLAIMS

1. The use of compounds corresponding to general formula I:

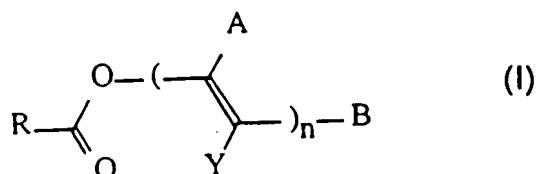
5



10 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 \text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another  
15 represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,  
as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic  
20 peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

2. The use of compounds corresponding to general formula I:

25

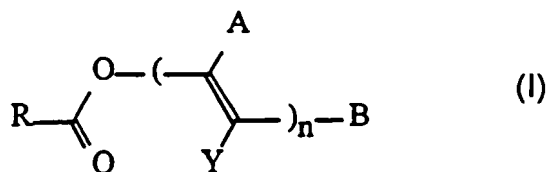


30 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or

cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,

for bleaching colored stains in the presence of peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, in the washing of textiles, particularly in aqueous surfactant-containing liquors.

3. The use of compounds corresponding to general formula I:



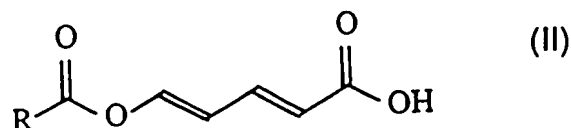
in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,

in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains in the presence of peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds.

4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the the

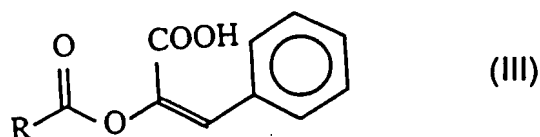
compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula II:

5



5. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula III:

10



15

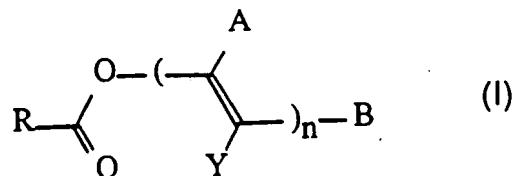
6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the substituent R is phenyl, C<sub>1-11</sub> alkyl or 9-decenyl.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

20

8. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that, in addition to typical ingredients compatible with the bleach activator, it contains an enol ester selected from compounds corresponding to general formula (I):

25



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y

30

independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  and anions thereof and  $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and  $\text{X}^-$  represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned, and mixtures thereof.